

④ BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENTAMT

④ Patentschrift  
④ DE 2849617 C2

④ Int. CL 4  
C 10M 111/04  
C 10 M 103/00  
C 10 M 107/29  
C 10 N 40/02

DE 2849617 C2

④ Aktenzeichen: P 28 49 617 5-43  
④ Anmeldetag: 15. 11. 78  
④ Offenlegungstag: 29. 5. 80  
④ Veröffentlichungstag  
der Patenterteilung: 14. 4. 88

Innerhalb von 3 Monaten nach Veröffentlichung der Patentschrift kann Einspruch erhoben werden

④ Patentinhaber:

Dow Corning GmbH, 8000 München, DE

④ Vertreter:

Sport, G., Dipl.-Chem. Dr.rer.nat., Pat.-Anw., 8000  
München

④ Erfinder:

Läpple, Werner, 8047 Karlsfeld, DE; Wienert, geb.  
Boockmeyer, Gisela, 8000 München, DE

④ Für die Beurteilung der Patentfähigkeit  
in Betracht gezogene Druckschriften:

DE-OS 25 30 002  
DE-OS 24 50 716  
US 30 42 558

④ Wässriges Schmiermittel zur Bildung von Trockenschmierfilmen

DE 2849617 C2

## Beschriftung

In US-PS 40 88 585 wird eine Zusammensetzung beschrieben, die sich zur Bildung trockener Schmierschichten auf metallischen Werkstücken eignet, welche aus pulverförmigem Molybdändisulfid, löslichem Silikat aus Siliciumdioxid und Natriumoxid und/oder Kaliumoxid, Hydroxyethylcellulose sowie Wasser als Rest besteht. Die Menge an pulverförmigem Molybdändisulfid beträgt im allgemeinen etwa 5 bis 30%, vorzugsweise etwa 10 bis 30%. Das lösliche Silikat ist im allgemeinen in einer Menge von 0,6 bis 12% vorhanden, wobei das Gewichtsverhältnis von Siliciumdioxid zu Natrium- und/oder Kaliumoxid über etwa 1,5 und weniger als etwa 4 ausmacht. Der Gehalt an Hydroxyethylcellulose liegt im allgemeinen zwischen etwa 0,2 und 3%. Die Schmiermittelzusammensetzung kann neben den angegebenen wesentlichen Bestandteilen auch noch geringe Mengen eines Biozids und eines Entschäumungsmittels enthalten. 5

Die obigen wäßrigen Schmiermittel ergeben zwar auf metallischen Werkstücken eine ausreichende Schmierung, sie haben jedoch den Nachteil, daß sie — wie alle silikathaltigen Schmiermittel — auf dem jeweils zu schmierenden Teil nicht ausreichend haften, so daß die damit erzielbare Schmierwirkung nur von begrenzter Dauer ist. 10

Aus DE-AS 18 15 829 sind stabile, wäßrige Schmiermittel, die für die Bildung von trockenen Schmierschichten geeignet sind, bekannt, welche bestehen aus 15

1. einer wäßrigen Lösung eines Alkalimetallsilikats und eines Alkalimetallignosulfonats als dispergierende Phase,
2. einem feinzerteilten Trockenfilmschmiermittel als dispergierter Phase und gegebenenfalls
3. einem Benetzungsmittel

20

Das Trockenfilmschmiermittel ist vorzugsweise Molybdändisulfid und/oder Graphit mit einer durchschnittlichen Teilchengröße von unter etwa 1  $\mu$ . Die wäßrige Dispersionsmittelphase enthält im allgemeinen etwa 30 bis 40 Gewichtsteile Wasser, etwa 30 bis 40 Gewichtsteile Alkalimetallsilikat, vorzugsweise Natrium- oder Kaliumsilikat, und 0,25 bis 5 Gewichtsteile Alkalimetallignosulfonat, wie Kalium- oder Natriumlignosulfonat, wobei darin im allgemeinen etwa 25 bis 35 Gewichtsteile Trockenfestschmiermittel dispergiert sind. Gegebenenfalls können auch Benetzungsmittel vorhanden sein. Eine bevorzugte Zusammensetzung enthält etwa 35 Gewichtsteile Wasser, etwa 35 Gewichtsteile Alkalimetallsilikat, etwa 30 Gewichtsteile Trockenfilmschmiermittel, etwa 0,5 Teile Alkalimetallignosulfonat und etwa 0,1 Teil Benetzungsmittel.

Silikatfreie Trockenfilmschmiermittel mit Graphit oder Molybdändisulfid als Festschmierstoffen und organischen Bindemitteln, wie z. B. Methylmethacrylat, sind aus der DE-OS 25 30 002 bekannt. Nachteilig ist dabei, daß auf organische Lösungsmittel nicht verzichtet werden kann. 30

Gegenüber den bereits beschriebenen wäßrigen Schmiermitteln hat das obige Schmiermittel zwar den Vorteil einer ausreichenden Stabilität, gleichzeitig — wie alle silikathaltigen Schmiermittel — jedoch den wesentlichen Nachteil einer ungenügenden Bindfestigkeit des hiermit erhaltenen Schmierschichtes auf dem jeweiligen Träger. 35 Die damit erzielbare Schmierwirkung ist somit ebenfalls nur von begrenzter Dauer.

Der Erfindung liegt nun die Aufgabe zugrunde, ein neues wäßriges Schmiermittel zu schaffen, das bei gegenüber den bekannten wäßrigen Schmiermitteln vergleichbarer oder sogar besserer Schmierwirkung einen wesentlich länger anhaltenden Schmiereffekt ergibt. Das zu schaffende wäßrige Schmiermittel soll umwelt- und geruchsneutral sein, d. h. keine organischen Lösungsmittel und geruchsbelästigende Stoffe enthalten, und in 40 für eine industrielle Serienfertigung geeigneter Weise leicht aufzubringen und schnell trocknen sein.

Diese Aufgabe wird beim eingangs genannten wäßrigen Schmiermittel erfindungsgemäß dadurch gelöst, daß es als Bindemittel c) ein luftrocknendes, hartes und sprödes Acrylharz enthält und folgende Zusammensetzung aufweist: 45

- a) 60 bis 80 Gew.-%, insbesondere 65 bis 75 Gew.-%, Wasser.
- b) 15 bis 30 Gew.-%, insbesondere etwa 18 bis 25 Gew.-%, einer Festschmierkombination aus Molybdändisulfid und Graphit in einem Gewichtsverhältnis von 1,5 bis 2,5 zu 1,
- c) 5 bis 10 Gew.-%, insbesondere etwa 6 bis 8 Gew.-%, Acrylharz als Bindemittel, wobei sich die Komponenten a), b) und c) jeweils auf 100 Gew.-% ergänzen,
- d) 0,1 bis 2 Gew.-%, insbesondere etwa 0,4 bis 0,8 Gew.-%, eines Dispergier- und/oder Netzmittels, bezogen auf die Gesamtmenge aus den Komponenten a), b) und c), und
- e) gegebenenfalls jeweils 0,1 bis 1 Gew.-%, insbesondere jeweils etwa 0,3 bis 0,7 Gew.-%, weiterer Hilfsstoffe, bezogen auf die Gesamtmenge aus den Komponenten a), b) und c).

50

Besonders bevorzugt wird ein wäßriges Schmiermittel, das Molybdändisulfid und Graphit in einem Gewichtsverhältnis von etwa 2 : 1 enthält. 55

Als gegebenenfalls vorhandene weitere Hilfsstoffe e) kann das erfindungsgemäße wäßrige Schmiermittel in erster Linie folgende Stoffe enthalten:

- c 1) ein Verdickungsmittel,
- c 2) einen Rostinhibitor,
- c 3) ein Konservierungsmittel und/oder
- c 4) ein Antischaummittel.

60

Der Korngröße des beim erfindungsgemäßen wäßrigen Schmiermittel vorhandenen Molybdändisulfids kommt eine gewisse Bedeutung zu. Das vorliegende wäßrige Schmiermittel soll nämlich vorzugsweise einen pH-Wert von 9 bis 10 aufweisen, und dieser wird unter anderem von der Teilchengröße des verwendeten 65



Metalloberflächen auftragen, wobei es nach einfacher Lufttrocknung innerhalb kurzer Zeit einen trockenen Schmierfilm ergibt, der sich besonders gut für eine Lebensdauerschmierung von Maschinenteilen eignet, die unter hohen Drücken stehen. Die Schmiereigenschaften des vorliegenden wäßrigen Schmiermittels lassen sich darüber hinaus durch eine übliche Oberflächenvorbehandlung der mit einem derartigen wäßrigen Schmiermittel zu behandelnden Metalloberflächen verbessern, wie beispielsweise durch Phosphatieren, Sandstrahlen oder Anodisieren solcher Metalloberflächen.

Die besonders guten Eigenschaften des vorliegenden wäßrigen Schmiermittels dürften auf die erfundungsgemäße Verwendung eines lufttrocknenden, harten und spröden Acrylharzes, und somit eines speziellen organischen Bindemittels, zurückzuführen sein, während nach dem Stand der Technik zu diesem Zweck bisher in der Regel anorganische Bindemittel, nämlich in erster Linie wasserlösliche Metallsilikate, verwendet werden, wie dies beispielsweise aus US-PS 30 79 204 hervorgeht. Ein auf Basis dieser US-PS entwickeltes Schmiermittel befindet sich beispielsweise unter der Bezeichnung MOLYKOTE X-15 im Handel, und dieses Schmiermittel enthält genauso wie das erfundungsgemäße Schmiermittel eine Festschmierkombination aus feinteiligem Molybdändisulfid und feinteiligem Graphit, wobei diese beiden Bestandteile darin jedoch zueinander unter einem Gewichtsverhältnis von 10 : 1 vorhanden sind. Entsprechende Vergleichsversuche zwischen einem erfundungsgemäßen wäßrigen Schmiermittel und dem Schmiermittel MOLYKOTE X-15 zeigen, daß ersteres in seinem Schmierverhalten und weiteren an ein solches Mittel zu stellenden Eigenschaften dem letzteren weit überlegen ist.

Die Erfindung wird anhand der folgenden Beispiele weiter erläutert.

#### Beispiel 1

Zur Herstellung eines insgesamt 3000 g ausmachenden Ansatzes eines erfundungsgemäßen wäßrigen Schmiermittels versetzt man eine mit Porzellankugeln aller Größen gut halbgefüllte und 5 kg fassende Porzellanmühle mit 195 g (6,5 Gew.-%) feinteiligem Graphit und 390 g (13,0 Gew.-%) feinteiligem Molybdändisulfid 1800 g (60 Gew.-%) destilliertem Wasser, 15 g (0,5 Gew.-%) Dispersier- und/oder Netzmittel auf Basis eines Ammoniumsalzes einer niedermolekularen Polyacrylsäure und 9,9 g (0,3 Gew.-%) Verdickungsmittel auf Basis eines Polysaccharids, worauf man das Ganze etwas untermischt und dann etwa 20 Stunden in der Porzellanmühle vermahlt. Anschließend kippt man den Inhalt der Porzellanmühle in einen vorher gewogenen, 5 kg fassenden Kunststoffbehälter, wobei man den von den Porzellankugeln herrührenden Abrieb absiebt. Sodann wiegt man den Behälter zusammen mit seinem Inhalt zur Ermittlung der Gesamtausbeute an wäßrigem Schmiermittel. Ein beim Mahlvorgang eventuell aufgetretener Materialverlust (Wasserverlust) wird durch Zusatz einer entsprechenden Wassermenge ergänzt, bis das Sollgewicht von 2409 g erreicht ist.

Im Anschluß daran verröhrt man 156 g (5,2 Gew.-%) destilliertes Wasser mit 15 g (0,5 Gew.-%) eines Konservierungsmittels auf Basis von 1-(3-Chlorallyl)-3,5,7-triaza-1-azonia-adamantan-chlorid bis zur vollständigen Auflösung des Konservierungsmittels und gibt das so erhaltene Konzentrat dann unter vorsichtigem und ausreichendem Umrühren zu dem aus der Prozellanmühle erhaltenen Produkt. Unter weiterem Umrühren versetzt man das Ganze hierauf über ein Sieb zum Abfiltrieren eventuell ausgehärteter Bindemittelanteile mit 405 g (13,5 Gew.-%) eines als Bindemittel dienenden Acrylharzes, das ein Polymerisat von im wesentlichen Acrylsäurebutylester darstellt, wobei man das Ganze weiterröhrt. Den so erhaltenen Ansatz versetzt man dann nach gründlichem Durchmischen unter weiterem Rühren zuerst mit 15 g (0,5 Gew.-%) Rostinhibitor auf Basis einer praktisch wasserlöslichen Komplexverbindung mit überwiegendem Anteil an organischem Nitrit und halborganischen Mineralsalzen verschiedener Aminverbindungen sowie mit 1,0 Gew.-% flüssigem Triglyceridpolyoxyethylenkondensat als Antischaummittel, worauf man das so erhaltene wäßrige Schmiermittel 1 Tag stehen läßt. Das auf diese Weise gebildete wäßrige Schmiermittel verfügt über einen Gesamtwasseranteil von 72,65 Gew.-% und dementsprechend einem Gesamtstoffanteil von 27,35 Gew.-%. Es ist in dieser Form direkt gebrauchsfertig.

#### Beispiel 2

(Vergleichsbeispiel)

Zum Vergleich des Schmierverhaltens und sonstiger physikalischer Eigenschaften unterzieht man das nach Beispiel 1 erhaltene wäßrige Schmiermittel entsprechenden vergleichenden Untersuchungen mit dem bekannten Schmiermittel MOLYKOTE X-15. Die hierbei erhaltenen Ergebnisse gehen aus der folgenden Tabelle hervor.

MOLYKOTE X-15		Schmiermittel		nach Beschriftet 1	
LFW-1-Maschine (Umdrehungen)	50 000	Teilchendurchmesser (µm)	60-80	im Mittel 15	FALLEX-Prüfmaschinen:
	300 000	Güte (kg/cm <sup>2</sup> )	2250	2250	Lebensdauer (Minuten)
	500 000	Zeit (Minuten)	19	27	Temperatur (°C)
	600 000	Zeit (Minuten)	60	60	Raumtemperatur
	600 000	Gebrauchsfestigkeit (Minuten)	40	40	Lagerstabilität (Monate)
	600 000		15	15	
	600 000		12	12	

## Table